

541, 175

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 7 月 29 日 (29.07.2004)

PCT

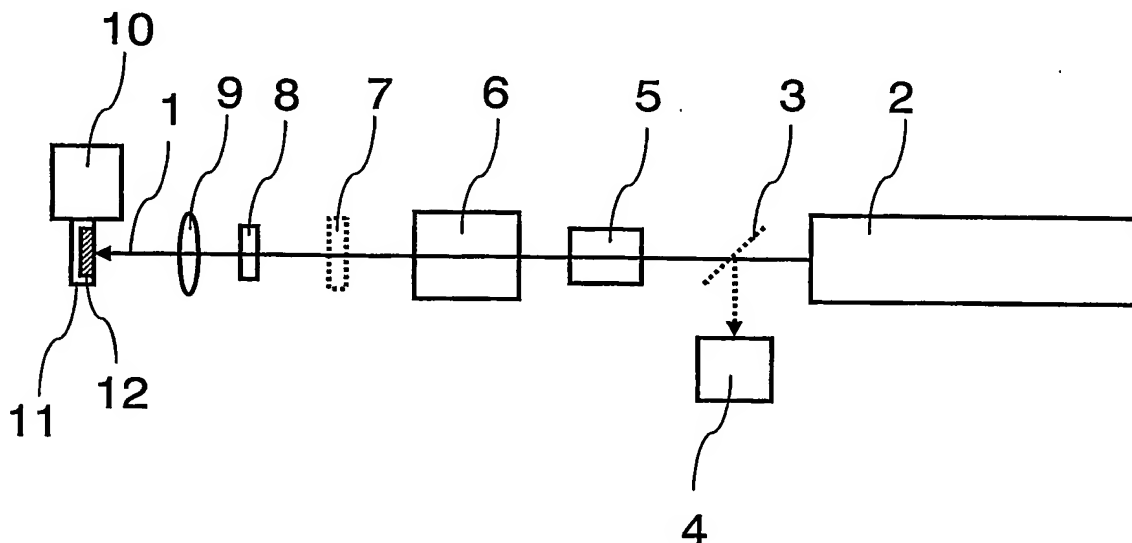
(10) 国際公開番号
WO 2004/063109 A1

- (51) 国際特許分類: C03C 4/00, 3/062, 3/064, 3/083, 3/091
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000085
- (22) 国際出願日: 2004 年 1 月 8 日 (08.01.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-004208 2003 年 1 月 10 日 (10.01.2003) JP
特願2003-099684 2003 年 4 月 2 日 (02.04.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒5418559 大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小路谷 将範 (SHOJIYA, Masanori) [JP/JP]; 〒5418559 大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号日本板硝子株式会社内 Osaka (JP). 小用 広隆 (KOYO, Hirotaka) [JP/JP]; 〒5418559 大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号日本板硝子株式会社内 Osaka (JP). 常友 啓司 (TSUNETOMO, Keiji) [JP/JP]; 〒5418559 大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号日本板硝子株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 鎌田 耕一 (KAMADA, Koichi); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番1号トモエマリオンビル7階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,

(続葉有)

(54) Title: GLASS FOR LASER PROCESSING

(54) 発明の名称: レーザ加工用ガラス



(57) Abstract: A glass for laser processing, which is processed through irradiation with laser light, has a composition satisfying the following relations: $40 \leq M[\text{NFO}] \leq 70$ $5 \leq (M[\text{TiO}_2]) \leq 45$ $5 \leq M[\text{NMO}] \leq 40$ (wherein $M[\text{NFO}]$, $M[\text{TiO}_2]$ and $M[\text{NMO}]$ respectively represent the content of a network-forming oxide (mol%), the content of TiO_2 (mol%) and the content of a network-modifying oxide (mol%)). With this composition, the glass for laser processing can be laser-processed not only in portions close to the glass surface but also in portions inside of the glass.

(57) 要約: レーザ光の照射によって加工されるレーザ加工用ガラスであって、その組成が以下の関係を満たすレーザ加工用ガラス。 $40 \leq M[\text{NFO}] \leq 70$ $5 \leq (M[\text{TiO}_2]) \leq 45$ $5 \leq M[\text{NMO}] \leq 40$ [式中、 $M[\text{NFO}]$ 、 $M[\text{TiO}_2]$ および $M[\text{NMO}]$ は、それぞれ、網目形成酸化物の含有率 (モル%)、 TiO_2 の含有率 (モル%)、および網目修飾酸化物の含有率 (モル%) を表す。]。この構成によれば、ガラス表面近傍のみならず、ガラス内部に至るレーザ加工が可能なレーザ加工用ガラスが得られる。

WO 2004/063109 A1



LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

レーザ加工用ガラス

技術分野

本発明は、レーザ光照射による加工に適したレーザ加工用ガラスに関する。

背景技術

ナノ秒台以下のパルス幅を持つレーザ光を固体物質に照射すると、強い発光、衝撃音とともに分解物が蒸散する。この現象は、光アブレーション、レーザアブレーション、あるいは単にアブレーションと呼ばれ、近年では、ガラスやセラミックス等の無機固体、金属、高分子等の有機物の微細加工に広く利用されている。

アブレーションを利用した加工は、極めて短いレーザ照射時間、すなわちレーザ光のパルス幅の時間程度内に行われる。そのため、炭酸ガスレーザなどの連続発振赤外レーザを用いた熱処理加工に比べて、加工部周辺の熱的損傷が抑えられ、熱的損傷層の少ない精密かつ微細な加工が可能となる。

超短パルスレーザ（フェムト秒レーザ）を用いる加工は、加工材料中で熱拡散が起こる前にレーザ光照射が終了するため、特に精密加工に適している。しかし、現状では、レーザ装置、その他光学系の取り扱いの簡便さなどから、エキシマレーザなど、パルス幅が数ナノ秒～数十ナノ秒程度の紫外レーザの利用が一般的である。紫外光は1光子あたりのエネルギーが大きい。光子エネルギーが物質中の原子間、イオン間、分子間の化学結合エネルギー以上であれば、その化学結合を切断し得るため

細加工をレーザ照射で行うことは困難であった。

ガラス内部に及ぶレーザ加工が可能なガラスを、ガラス体に対する処理によって形成することは困難である。そのため、レーザ加工しやすい組成を有する均質なガラスを開発する必要がある。しかしながら、その
5 ようなガラス組成を得る指針が明らかでない、という本質的な問題点があった。

第2の課題は、銀イオンと交換しやすいアルカリ金属イオンを多量に含むガラスを、イオン交換に供する母ガラスとして用いる必要が高いということである。作製にかかるコストを考慮すると、イオン交換処理は
10 できるだけ短時間で行うことが望ましい。このため、この組成的な制約を回避することは、現実には難しい。したがって、イオン交換処理が必要である限り、電気回路基板などの用途に需要の高い無アルカリガラスや低熱膨張ガラスを、レーザ加工用ガラスに適用することは困難であった。

さらに、熱膨張係数の小さいレーザ加工用ガラスも要望されている。レーザ加工の際には、レーザ光が照射された部分は高温となる。したがって、ガラスの熱膨張係数が大きければ、レーザ照射部の熱膨張とその
15 周辺部の熱膨張との差に起因する加工部の変形や破壊によって、加工精度が低下する。また、熱膨張係数が小さいレーザ加工用ガラスは、光学素子などのように、温度変化による体積変化が小さいことが必要なデバイスの部材として用いる場合に、特に重要である。
20

発明の開示

本発明の目的は、ガラス表面近傍のみならず、ガラス内部に至るレーザ加工が容易なレーザ加工用ガラスを提供することにある。また、本発明の他の目的は、ガラス内部に至るレーザ加工が容易であると共に、熱
25

、紫外レーザは、アブレーションによる加工に適している。

レーザ加工のし易さは、加工する材料の物性に依存する。例えば、加工に必要なレーザパワーが小さい材料を用いる場合には、レーザ装置の選択肢が増えて装置コストも下がるので、より簡便に低コストで微細加工を行うことができる。

透明媒体であるガラスは、特に光学的用途に適した材料であるが、その他様々な用途への応用も含め、微細加工に対する潜在的なニーズは強いと考えられる。レーザ加工に適したガラス、すなわち、レーザ加工しきい値が低く、加工時にクラックが発生しにくいといった特徴を持つガラスとして、イオン交換によって銀が内部に導入されたガラスが知られている（例えば、特開平 1 1 - 2 1 7 2 3 7 号公報参照）。

イオン交換法によって作製されたイオン交換ガラスでは、ガラス表面近傍のアルカリ金属が銀イオンと交換され、導入された銀イオンは最終的に金属銀、銀イオン、あるいは銀コロイド等の形でガラス表面に固定される。イオン交換ガラスの加工に紫外レーザを用いた場合、ガラス表面の銀に関連する吸収源が紫外レーザを吸収し、周辺の急激な温度上昇による材料蒸発や、化学結合の切断が生じる。その結果、比較的低いレーザパワーでもアブレーションによる材料加工を行うことができる。

しかしながら、上記イオン交換ガラスは、ガラス表面の加工には適していたものの、次のような 2 つの課題があった。

第 1 の課題は、ガラス内部に至る加工（たとえば貫通孔の形成）が難しいことである。銀のイオン交換は、銀イオンをガラス表面から拡散させることによって行うため、銀はガラス内部まで浸透しない。そのため、紫外光を吸収する中心（銀に関連する中心）は、ガラス表面近傍に集中して存在する。その結果、イオン交換ガラスでは、レーザで加工可能な領域がガラス表面近傍に限られ、貫通孔のようにガラス内部に及ぶ微

膨張係数の低いレーザ加工用ガラスを提供することにある。

上記目的を達成するために、本発明のガラスは、レーザ光の照射によって加工されるレーザ加工用ガラスであって、その組成が以下の関係を満たす。

$$\begin{aligned} 5 \quad & 40 \leq M[\text{NFO}] \leq 70 \\ & 5 \leq (M[\text{TiO}_2]) \leq 45 \\ & 5 \leq M[\text{NMO}] \leq 40 \end{aligned}$$

[式中、 $M[\text{NFO}]$ 、 $M[\text{TiO}_2]$ および $M[\text{NMO}]$ は、それぞれ、網目形成酸化物の含有率（モル％）、 TiO_2 の含有率（モル％）、および網目修飾酸化物の含有率（モル％）を表す。]

また、本発明の他のガラスは、レーザ光の照射によって加工されるレーザ加工用ガラスであって、組成が次の条件を満たす。

$$\begin{aligned} & 40 \leq M[\text{SiO}_2] \leq 60 \\ & 10 \leq M[\text{Al}_2\text{O}_3] \leq 20 \\ 15 \quad & 10 \leq M[\text{TiO}_2] \leq 20 \\ & 10 \leq M[\text{MgO}] \leq 35 \end{aligned}$$

[式中、 $M[\text{SiO}_2]$ 、 $M[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 、 $M[\text{TiO}_2]$ および $M[\text{MgO}]$ は、それぞれ、 SiO_2 の含有率（モル％）、 Al_2O_3 の含有率（モル％）、 TiO_2 の含有率（モル％）および MgO の含有率（モル％）を表す。]

図面の簡単な説明

第1図は、レーザ加工しきい値を測定するために用いた光学系を示す模式図である。

25 第2図は、陽イオン場強度の平均値 f_{av} とレーザ加工しきい値 F_{th} との関係を示すグラフである。

第3図は、全陽イオン場強度の平均値 $f_{\text{+}}$ とレーザ加工しきい値 F_{th} との関係を示すグラフである。

第4図は、単結合強度の平均値 F_{u} とレーザ加工しきい値 F_{th} との関係を示すグラフである。

5 第5図は、全単結合強度の平均値 F_{u}' とレーザ加工しきい値 F_{th} との関係を示すグラフである。

第6図は、単結合強度の平均値 F_{u} を吸収係数 α で除した値 (F_{u}/α) と、レーザ加工しきい値 F_{th} との関係を示すグラフである。

10 第7図は、 SiO_4 ユニット1個あたりの $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 結合数 N と、レーザ加工しきい値 F_{th} およびレーザ加工速度 Δh との関係を示すグラフである。

第8図は、 $M[\text{TiO}_2]/M[\text{SiO}_2]$ の比と、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 結合数 N との関係を示すグラフである。

15 第9図は、 $M[\text{TiO}_2]/M[\text{SiO}_2]$ の比と、レーザ加工しきい値 F_{th} およびレーザ加工速度 Δh との関係を示すグラフである。

第10図は、架橋酸素数 (N_{BO}' または N_{BO}) を吸収係数 α で除した値と、レーザ加工しきい値 F_{th} との関係を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

20 以下に、本発明の好ましい実施の形態について説明する。

[実施形態1]

実施形態1では、レーザ加工しやすいガラス、すなわちレーザアブレーションが低いエネルギーで発生するガラスについて説明する。このガラスは、低いレーザ加工しきい値 F_{th} を有する。たとえば、波長が26
25 6nmのレーザ光を用いたときの、このガラスのレーザ加工しきい値 F_{th} は、 $500 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下 (より好ましくは $400 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下

1. 16 オングストロームの値を用いることができる。

後述するように、 f_{m} の値を1.35以下とすることによって、レーザ加工が容易なガラスが得られる。

上述したように、組成がアルカリ金属イオンおよび／またはアルカリ土類金属イオンを含む場合でも、 f_{m} を計算する際には、アルカリ金属イオンとアルカリ土類金属イオンとを陽イオン（i）に含めずに計算する。ここで、アルカリ金属イオンとは、Li、Na、K、RbおよびCsのイオンであり、アルカリ土類金属イオンとは、Mg、Ca、SrおよびBaのイオンである。これらのイオンを陽イオン（i）に含めて計算した値 f_{m}' とレーザ加工しきい値との間に相関は見られない（図3参照）。これは、アルカリ金属イオンと酸化物イオンとの間、およびアルカリ土類金属イオンと酸化物イオンとの間の化学結合力が極めて弱く、レーザ光照射によるそれら結合の切断がレーザ加工性の程度を決定する主要因とはならないためと考えられる。

f_{m} の計算においては、アルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオンの寄与は除外される。しかし、本発明のレーザ加工用ガラスがアルカリ金属酸化物および／またはアルカリ土類金属酸化物を含むことについて制限はない。たとえば、本発明のレーザ加工用ガラスを通常の溶融法によって作製する場合に、高温での融液の粘性を下げるなどの理由のため、組成中にアルカリ金属酸化物および／またはアルカリ土類金属酸化物を加える場合がある。

〔単結合強度の平均値 F_{m} 〕

酸化物ガラスでは、それを構成する酸化物が分解しやすいことも、レーザ加工しやすいガラスを得るために重要である。そのため、以下の式で定義される単結合強度の平均値 F_{m} が小さいことが必要である。

$$F_{\text{m}} = \sum x_j C_j E_{\text{aj}} / \sum x_j C_j N_j$$

)であることが好ましい。レーザ加工しきい値 F_{th} が $400\text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下である場合、レーザ加工を特に容易に行うことができる。

〔陽イオン場強度の平均値 f_0 〕

レーザ加工しやすいガラスを得るには、レーザ光を照射した際に化学結合が切断されやすいことが重要である。化学結合が切断されやすいガラスでは、ガラスを構成するイオン間の平均の化学結合力が弱いと考えられる。平均の化学結合力を反映すると考えられる陽イオン場強度の平均値 f_0 は、次の式のように定義される。

$$f_0 = (\sum x_i C_i Z_i / (r_i + r_0)^2) / \sum x_i C_i$$

10 式中、 x_i は、アルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオン以外の陽イオン(i)を含有する酸化物(i)が組成に占めるモル分率を表す。 C_i は酸化物(i)の組成式に含まれる陽イオン(i)の数を表す。 Z_i は陽イオン(i)の価数を表す。 r_i および r_0 はそれぞれ、陽イオン(i)および酸化物イオン(O^{2-})のイオン半径をオングストローム単位で表したときの数値を表す。また、式中、 \sum は、ガラス中に含まれる陽イオンのうち、アルカリ金属イオンとアルカリ土類金属イオンとを除く全ての陽イオン(i)についての総和を求めることを意味する。

15 陽イオン(i)が Al^{3+} であり、それを含有する酸化物が Al_2O_3 である場合には、 x_i は Al_2O_3 が組成に占めるモル分率であり、 C_i は2であり、 Z_i は3である。

20 なお、イオン半径に対応する数値 r_i および r_0 には、シャノン(Shannon)とプレウィット(Prewitt)が実測に基づいて整理した値にShannonが改良を加えて得た値「アール・ディー・シャノン、アクタ クリスタログラフィカ(R. D. Shannon, Acta Crystallogr.,) A32 (1976) 751」を使用できる。たとえば、 Si^{4+} イオンのイオン半径、 Ti^{4+} のイオン半径、 Na^+ のイオン半径には、それぞれ、0.40、0.75、

- 式中、 x_j は、アルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物以外の酸化物（ j ）が組成に占めるモル分率を表す。 C_j は、酸化物（ j ）の組成式に含まれる陽イオン（ j ）の数を表す。 E_{dj} は、陽イオン（ j ）の組成比を1として酸化物（ j ）を表したときの酸化物（ j ）の解離エネルギーを表す。 N_j は、酸化物（ j ）において陽イオン（ j ）に配位している酸化物イオンの数である。また、式中、 Σ は、ガラス中に含まれる陽イオンのうち、アルカリ金属イオンとアルカリ土類金属イオンとを除く全ての陽イオン（ j ）についての総和を求めることを意味する。
- 10 陽イオン（ j ）が Al^{3+} であり、それを含有する酸化物（ j ）が Al_2O_3 である場合には、 x_j はガラスにおける Al_2O_3 のモル分率であり、 C_j は2であり、 E_{dj} は Al_2O_3 の解離エネルギー（ Al_2O_3 の解離エネルギーの半分の値）であり、 N_j は6である。なお、それぞれの酸化物（ j ）は、陽イオン（ j ）を1種類だけ含む。
- 15 上記式の計算において、 E_{dj} および N_j の値には、例えば、「ケー．エイチ．スン、ジャーナルオブザアメリカンセラミックソサイエティー、（K. H. Sun, J. Amer. Ceram. Soc.） 30（1947） 277」、あるいは、「エー．マキシマ アンド ジェー．ディー．マッケンジー、ジャーナルオブノンクリスタラインソリッドズ（A. Makishima and J. D. Mackenzie, J. Non-Cryst. Solids） 12（1973） 35」に記載の値を用いることができる。たとえば、 SiO_2 の解離エネルギー、 TiO_2 の解離エネルギー、 MgO の解離エネルギーには、それぞれ、 $424 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $435 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $222 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ の値を用いることができる。
- 20 後述するように、 F_0 の値を $400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ （ $95 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ）以下とすることによって、レーザ加工が容易なガラスが得られ

る。

レーザ加工用ガラスは、アルカリ金属酸化物および／またはアルカリ土類金属酸化物を含んでもよい。けれども、 F_{th} の値の計算においては、アルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物を酸化物（j）には含めない。これらの酸化物を酸化物（j）に含めて計算した値 F_{th}' とレーザ加工しきい値との間に相関は見られない（図5参照）。これは、アルカリ金属イオンと酸化物イオンとの間、およびアルカリ土類金属イオンと酸化物イオンとの間の化学結合力が極めて弱く、レーザ光照射によるそれらの結合の切断が、レーザ加工の容易性を決定する主要因と
10 はないためと考えられる。

さらに、結合が切れやすいガラスであっても、レーザ光が有効に吸収されなければアブレーションは生じない。そのため、上記の式で定義される F_{th} の値をガラスの吸収係数 α で除した値も、レーザ加工の容易性と大きな関係を有する。この値は、レーザ加工しきい値と良い相関を持つ。ここでは、 F_{th}/α の値は、 F_{th} と α の単位をともに $[cm^{-1}]$ として F_{th}/α の計算を行って求める。具体的には、 $[kJ \cdot mol^{-1}]$ の単位で表された F_{th} の値に、83.5935を乗ずることによって、 $[cm^{-1}]$ の単位で表された F_{th} の値を得ることができる。

F_{th}/α の計算で用いられる吸収係数 α は、次の式（1）によって定義される。
20

$$\Delta h = \alpha^{-1} \times \ln (F / F_{th}) \cdots (1)$$

式（1）において、 Δh はアブレーション加工速度であり、レーザパルス1ショットあたりの加工深さ（単位はcm）に相当する。Fはレーザフルエンスであり、単位面積あたりのレーザパワーを表す。 F_{th} はレーザ加工しきい値であり、アブレーションを起こすことのできる最小のレーザフルエンスに相当する。吸収係数 α は、後述する方法で求めるこ
25

とができる。

〔S i - O - T i 結合数 N〕

一般的なガラス組成において、S i O₂およびB₂O₃はガラス網目形成酸化物であり、ガラスの網目構造を形成する。また、アルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物はガラス網目修飾酸化物であり、組成中に含ませるとガラス網目構造の一部を切断する働きがあり、ガラス融液の粘性を下げるなどの効果が得られる。T i O₂およびA l₂O₃は中間酸化物と呼ばれ、ガラス網目形成酸化物とガラス網目修飾酸化物との中間的性質を持つ。

一方、本発明者らは、T i O₂量を増加させることによって、レーザ加工しきい値を低減できることを見出した。本発明のガラスにおいて、T i O₂は、レーザ加工しきい値を下げるために必要な成分である。

T i O₂の含有量とレーザ加工しきい値との関係を定量化するため、S i - O - T i 結合数 N と名付けられた値を導入する。ガラスの組成が、実質的に、S i O₂と、T i O₂と、アルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物から選ばれる 1 つの酸化物とによって形成される場合、後述するように、S i - O - T i 結合数 N とレーザ加工しきい値との間には相関があり、N が大きいほどレーザ加工しきい値が下がる。

ガラス網目構造の形成単位である S i O₄ユニット 1 個あたりの S i - O - T i 結合数 N は次のように定義される。まず、ガラス中に含まれる O、S i および T i のモル分率をそれぞれ M_O、M_{Si}、M_{Ti} とする。また、N_{BO}^I および N_{NBO}^I を、それぞれ、T i のないガラス構造を仮定した際の架橋酸素数および非架橋酸素数とする。ここで、架橋酸素数とは、構造上 2 個の S i を架橋している酸素の、S i O₄ユニット 1 個あたりの数を意味する。また、非架橋酸素数とは、構造上 2 個の S i を架橋していない酸素の、S i O₄ユニット 1 個あたりの数を意味する。

上記のガラスの構造においては架橋酸素数 N_{BO}^I および非架橋酸素数 N_{NBO}^I はそれぞれ、以下の式で表される。

$$N_{BO}^I = 8 - 2 M_0 / M_{Si}$$

$$N_{NBO}^I = 4 - N_{BO}^I$$

- 5 このとき、ガラスの組成が、 $(M_{Si} N_{NBO}^I - 2 M_{Ti}) > 0$ を満たす場合には、定数 N_{NBO} を以下の式で定義する。

$$N_{NBO} = (M_{Si} N_{NBO}^I - 2 M_{Ti}) / M_{Si}$$

- すなわち、定数 N_{NBO} は、 Ti 導入後もなお 1 個の Si にのみ結合している酸素の、 SiO_4 ユニット 1 個あたりの数である。このとき、 $Si-O-Ti$ 結合数 N は、以下の式で定義される。

$$N = N_{NBO}^I - N_{NBO}$$

一方、ガラスの組成が、 $(M_{Si} N_{NBO}^I - 2 M_{Ti}) \leq 0$ を満たす場合には、定数 N_{Ti} および定数 N_{BO} は、それぞれ、以下の式で定義される。

$$N_{Ti} = (2 M_{Ti} - M_{Si} N_{NBO}^I) / 2$$

15
$$N_{BO} = (M_{Si} N_{NBO}^I - N_{Ti}) / M_{Si}$$

ここで、 N_{BO} は、 Ti 導入後もなお 2 個の Si を架橋している酸素の、 SiO_4 ユニット 1 個あたりの数である。このとき N は、以下の式で計算される。

$$N = 4 - N_{BO}$$

- 20 したがって、 N は $0 \leq N \leq 4$ となる。後述するように、 N の値を 0.4 以上とすることによって、レーザ加工が容易なガラスが得られる。また、 N の値を 1.3 以下とすることによって、加工速度が速いガラスが得られる。

〔組成の例〕

- 25 実施形態 1 のレーザ加工用ガラスの好ましい一例では、組成が以下の条件を満たす。なお、 $M[NFO]$ 、 $M[TiO_2]$ および $M[NMO]$

」は、それぞれ、網目形成酸化物、 TiO_2 および網目修飾酸化物が組成に占める含有率（モル％）を表す。

$$40 \leq M[NFO] \leq 70$$

$$5 \leq (M[TiO_2]) \leq 45$$

$$5 \leq M[NMO] \leq 40$$

網目形成酸化物としては、たとえば、 SiO_2 、 B_2O_3 、 GeO_2 、 P_2O_5 、 ZrO_2 を用いることができる。網目修飾酸化物としては、たとえば、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、遷移金属酸化物（たとえば、 ZnO 、 Ga_2O_3 、 SnO_2 、 In_2O_3 、 La_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 CeO_2 、 MnO_2 ）を用いることができる。アルカリ金属酸化物としては、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、および Cs_2O を用いることができる。アルカリ土類金属酸化物としては、 MgO 、 CaO 、 SrO 、および BaO を用いることができる。

上記組成の一例では、網目形成酸化物を SiO_2 および B_2O_3 から選ばれる少なくとも1つの酸化物としてもよく、網目修飾酸化物をアルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物から選ばれる少なくとも1つの酸化物としてもよく、 TiO_2 の一部を Al_2O_3 で置き換えてもよい。この場合のガラスの組成は以下の条件を満たす。なお、 $M[SiO_2]$ 、 $M[B_2O_3]$ 、 $M[AMO]$ 、 $M[AEMO]$ 、および $M[Al_2O_3]$ は、それぞれ、 SiO_2 、 B_2O_3 、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、および Al_2O_3 が組成に占める含有率（モル％）を表す。

$$40 \leq (M[SiO_2] + M[B_2O_3]) \leq 70$$

$$5 \leq M[TiO_2] + M[Al_2O_3] \leq 45$$

$$5 \leq M[TiO_2]$$

$$5 \leq (M[AMO] + M[AEMO]) \leq 40$$

なお、レーザ加工しきい値を低減する観点では、 $10 \leq M[\text{TiO}_2]$ が満たされることが好ましく、 $15 \leq M[\text{TiO}_2]$ (たとえば $20 \leq M[\text{TiO}_2]$) が満たされることがより好ましい。

好ましい酸化物の組み合わせとしては、たとえば、 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ や、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ といった組み合わせが挙げられる。

上述した組成は、上述した酸化物のみによって構成されてもよい。また、上述した組成は、本発明の効果が失われない限り、上述した酸化物以外の酸化物を含んでもよい。そのような酸化物を含む場合、その含有率は、たとえば 20 モル% 以下であり、通常は 10 モル% 以下である。

上述した組成は、陽イオン場強度の平均値 $f_{\text{+}}$ 、単結合強度の平均値 $F_{\text{+}}$ 、および $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 結合数 N が、上述した好ましい範囲を満たすことが好ましい。また、上述した組成は、後述する N_{BO}/α (または N_{BO}/α)、および $M[\text{TiO}_2]/M[\text{SiO}_2]$ の好ましい範囲を満たすことが好ましい。

[実施形態 2]

本発明者らは、ガラスの組成についてさらに検討を行い、チタンを含み、かつアルカリ金属イオンを実質的に含まない組成のガラスにおいて、レーザ加工しやすく、かつ、熱膨張係数の低いガラスを見出した。このガラスの組成は次の条件を満たす。なお、 $M[\text{MgO}]$ は、組成に占める MgO の含有率 (モル%) を示す。

$$40 \leq M[\text{SiO}_2] \leq 60$$

$$10 \leq M[\text{Al}_2\text{O}_3] \leq 20$$

$$10 \leq M[\text{TiO}_2] \leq 20$$

$$10 \leq M[\text{MgO}] \leq 35$$

また、実施形態 2 のガラスの組成は、以下の条件を満たすことがさら

に好ましい。

$$45 \leq M[\text{SiO}_2] \leq 55$$

$$15 \leq M[\text{Al}_2\text{O}_3] \leq 20$$

$$10 \leq M[\text{TiO}_2] \leq 15$$

5 $10 \leq M[\text{MgO}] \leq 25$

なお、実施形態2のガラスは、アルカリ金属酸化物を含まないか、またはその含有率が微量であることが好ましい。実施形態2のガラスがアルカリ金属酸化物を含む場合であっても、その含有率は、たとえば5モル%以下（好ましくは3モル%以下）である。また、実施形態2のガラスは、MgO以外のアルカリ土類金属酸化物を含まないか、またはその含有率が微量であることが好ましい。実施形態2のガラスがMgO以外のアルカリ土類金属酸化物を含む場合であっても、その含有率は、たとえば10モル%以下（好ましくは5モル%以下）である。

また、実施形態2のガラスは、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 およびMgOのみによって形成されてもよいし、発明の効果が失われない限り、他の酸化物を含んでもよい。そのような酸化物を含む場合、その含有率は、たとえば5モル%以下であり、通常は3モル%以下である。

以上、本発明のガラスの好ましい実施形態について説明した。本発明のレーザ加工用ガラスは、低いパワーのレーザで加工することが可能であり、また、ガラスの内部まで加工することが可能である。本発明の別の側面では、本発明は、本発明のガラスを用いたレーザ加工の方法に関する。レーザ加工には、一般的な加工装置、たとえば図1に示されるような光学系を備える装置を用いることができる。このレーザ加工で用いられるレーザ光は特に限定はないが、短波長（好ましくは波長が400nm以下で、たとえば300nm以下）のレーザ光を用いることが好ましい。短波長のレーザ光ほど、集光径を小さくできるので、微細加工を

精度よく行うことができる。

なお、本発明のさらに別の側面では、本発明は、レーザ加工用ガラスの製造方法に関する。この製造方法について以下に説明する。

この製造方法で製造されるガラスは、その成分として、 TiO_2 を所定の含有率（通常 5 ～ 45 モル％、好ましくは 10 ～ 45 モル％、たとえば 15 ～ 45 モル％）で含む。製造されるガラスの好ましい成分としては、たとえば、実施形態 1 または 2 で説明した酸化物の組み合わせを用いることができる。このガラスは、低いレーザ加工しきい値を有し、短波長（たとえば紫外域）のレーザ光による加工に適している。

この製造方法では、ガラスの組成、すなわち、ガラスを構成する酸化物の種類および含有率を選択する際に、陽イオン場強度の平均値 f_{av} 、単結合強度の平均値 F_{av} 、 Si-O-Ti 結合数 N 、および $M[\text{TiO}_2] / M[\text{SiO}_2]$ から選ばれる 1 つの値が好ましい範囲となるように選択する。たとえば、 f_{av} の値が 1.35 以下となるように材料を選択してもよい。また、 F_{av} の値が $400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以下となるように材料を選択してもよい。また、 SiO_2 と、 TiO_2 と、アルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物から選ばれる少なくとも 1 つの酸化物とによって実質的に形成されるガラスについては、 Si-O-Ti 結合数 N が 0.4 以上となるように材料を選択してもよい。また、そのガラスでは、 $0.2 \leq M[\text{TiO}_2] / M[\text{SiO}_2] \leq 0.7$ を満たすように材料を選択してもよい。このような範囲となるように、酸化物およびそれらの含有率を選択することによって、レーザ加工しきい値が低く製造が容易なガラスが得られる。

この製造方法では、上記の方法で選択された組成となるように、ガラスを形成する。ガラスの形成方法は、特に限定はなく、熔融法や気相法を用いることができる。熔融法でガラスを製造する場合には、選択され

た組成となるように複数の酸化物を混合して溶融した後、冷却する。このようにして、レーザ加工が容易なレーザ加工用ガラスが得られる。

〔実施例〕

以下、実施例を用いて本発明を説明する。

5 〔実施例 1〕

組成が異なる 16 種類のガラスを溶融法によって作製した。作製した 16 種類のガラスの組成を表 1 に示す。全てのサンプルは、 SiO_2 、 TiO_2 、および Na_2O からなる 3 成分系ガラスである。 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 間の結合状態とレーザ加工しきい値との関係を明確にするため、最も
10 簡単な系における実施例を示すが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

〔表 1〕

サンプル	組成成分(モル%)			$\alpha(\lambda:266\text{nm})$ (10^4 cm^{-1})	F_{th} ($\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Δh ($\mu\text{m}/\text{shot}$)
	SiO_2	TiO_2	Na_2O			
1	24.75	45	30.25	32.7	209	0.106
2	35	30	35	27.4	287	0.123
3	30	40	30	29.3	296	0.117
4	27.5	45	27.5	30.2	283	0.112
5	57	5	38	26.7	461	0.103
6	54	10	36	22.7	457	0.130
7	48	20	32	25.4	322	0.125
8	42	30	28	26.6	367	0.117
9	63.3	5	31.7	26.8	390	0.107
10	60	10	30	21.5	474	0.136
11	53.3	20	26.7	27.5	259	0.125
12	46.7	30	23.3	27.3	307	0.123
13	66.5	5	28.5	26.0	457	0.108
14	63	10	27	22.9	456	0.130
15	56	20	24	25.5	298	0.139
16	49	30	21	28.4	252	0.127

〔試料の作製〕

それぞれのサンプルについて 200 g のガラスが得られるように、表

1 に示すサンプル 1 ～ 16 の組成に従って原材料を調合した。この原材料を白金製のるつぼに移した。次に、このるつぼを 1250℃～1550℃に昇温した溶融炉内に投入し、原材料の融液の攪拌を適宜行いながら 5 ～ 6 時間保持した。この後、融液を鉄板上の型の中に流し出したの
5 ち、これを直ちに約 500℃の徐冷炉に投入し、30分～1時間所定の温度に保持した。その後、16時間かけて炉内を室温まで徐冷した。このようにして得られたガラスブロックを一般的な方法によって切断、研磨し、両表面が平滑なガラス板を得た。このガラス板を、レーザ加工試験用のサンプルとした。

10 〔レーザ照射実験〕

ここでは、サンプルにレーザ光を照射し、レーザ加工しきい値 F_{th} を求めた。サンプルへのレーザ照射は図 1 に示す光学系を用いて行った。照射レーザ光 1 として、Nd : YAG レーザの第 4 高調波（波長：266 nm）を用いた。レーザ光源 2 から、繰り返し周波数 20 Hz でパルス幅 5 ～ 8 ns のレーザ光 1 を供給した。
15

サンプル 12 へレーザ光 1 を照射しない場合には、ミラー 3 を光路内に挿入した。ミラー 3 で反射されたレーザ光 1 は、ダンパー 4 によって吸収された。グランレーザプリズム 5 は、一方向の偏光のみを通すプリズムであり、第 4 高調波とは異なる偏光方向を持つ第 2 高調波（532 nm）を除去する。アッテネータ 6 は、レーザ光強度を調節するために光路内に挿入されている。アッテネータ 6 を通過したレーザ光 1 の強度は、パワーメータ 7 によって測定した。
20

サンプル 12 に対してレーザ光 1 を照射する際には、パワーメータ 7 を光路から除いた。シャッタ 8 は遠隔操作が可能であり、サンプル 12 へのレーザ照射開始時に開とし、照射終了時に閉とした。シャッタ 8 が
25 開のときにこれを通過したレーザ光 1 は、焦点距離 10 cm のレンズ 9

で集光された。集光されたレーザ光 1 は、サンプル 1 2 の表面に対して垂直方向に照射された。サンプル 1 2 は、X Y Z ステージ 1 0 に連結されたサンプルホルダ 1 1 に固定した。

〔レーザ加工しきい値およびレーザ加工速度の算出〕

5 レーザ光 1 は、X Y Z ステージ 1 0 を光軸に垂直な平面内において一定速度で直線的に移動させながら、サンプル 1 2 に照射した。このとき、レーザフルエンスを加工しきい値 F_{th} 以上に設定した。レーザ光 1 の照射によって、サンプル表面に溝が形成された。レーザ光 1 の繰り返し周波数、X Y Z ステージ 1 0 の移動速度、およびレーザスポット径は既
10 知であり、これらの値を用いて、溝の任意の箇所におけるレーザショット数を算出した。

ここで、レーザ繰り返し周波数およびレーザスポット径は、レーザパワー等その他の条件に拘わらず、本実施例でのレーザ加工実験を通じて一定とした。このため、ステージ移動速度を変えてレーザ照射実験を繰
15 り返すことによって、照射されたレーザショット数が場所によって異なる溝を、サンプル表面に形成した。

所定のレーザフルエンスの下で、ステージ移動速度を様々に変化させて上記レーザ照射実験を行うことによって、加工深さ（溝深さ）のレーザショット数依存性を知ることができる。通常、加工深さはレーザショ
20 ット数にほぼ比例するため、この傾きから、1 ショットあたりの加工深さ、すなわち加工速度 Δh が求められる。なお、本実施例では、1 本の溝に対して数十箇所の断面形状を三次元形状測定器によって測定し、測定によって得られた溝の深さの平均を加工深さとした。

上記方法によって、様々なレーザフルエンスにおける Δh を求めるこ
25 とができ、 Δh のレーザフルエンス依存性を知ることができる。この依存性は理論上、上記式（1）に従うことが知られている。そのため、本

実施例では、測定結果に対して式（１）を適用し、最小２乗法によるフィッティングを行って、物質固有の吸収係数 α と、未知数であるレーザー加工しきい値 F_{th} とを算出した。

〔評価結果〕

- 5 上記式（１）に基づいて求めた各サンプルの吸収係数 α 、レーザー加工しきい値 F_{th} 、および加工速度 Δh （レーザーパワーが 0.8 mJ のレーザー照射時の加工速度）を表１に示す。各サンプルのレーザー加工しきい値 F_{th} に関しては、組成によって倍程度の差があった。ただし、この実施例の全てのサンプルの F_{th} は、一般的な窓ガラス等に用いられるソーダ
- 10 ライムガラスの F_{th} に比べて、はるかに低かった。

各サンプルにおける陽イオン場強度の平均値 f_{\square} 、単結合強度の平均値 F_{\square} 、 F_{\square} を吸収係数 α で除した値 F_{\square}/α 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 結合数 N 、 $M[\text{TiO}_2]/M[\text{SiO}_2]$ 比、架橋酸素数を吸収係数で除した値 N_{B} 、 N_{B}/α （または $N_{\text{B}0}/\alpha$ ）を表２に示す。

[表 2]

サンプル	f_m	F_m		F_m/α	N	$M[\text{TiO}_2]/M[\text{SiO}_2]$	N_{Bo}^1/α 又は N_{Bo}/α (10^{-6} cm)
		($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)				
1	1.154	341	81.5	0.087	3.040	1.818	2.94
2	1.239	365	87.2	0.111	1.714	0.857	7.31
3	1.188	350	83.7	0.100	2.333	1.333	5.70
4	1.165	344	82.2	0.095	2.636	1.636	4.52
5	1.414	427	102.1	0.134	0.175	0.088	9.97
6	1.379	413	98.7	0.152	0.370	0.185	11.75
7	1.316	390	93.1	0.128	0.833	0.417	10.51
8	1.259	371	88.7	0.117	1.381	0.714	9.84
9	1.418	429	102.5	0.134	0.158	0.079	11.19
10	1.386	415	99.3	0.162	0.333	0.167	13.97
11	1.326	393	93.9	0.119	0.750	0.375	10.90
12	1.271	375	89.6	0.115	1.142	0.642	10.45
13	1.419	429	102.6	0.138	0.150	0.075	12.09
14	1.388	417	99.6	0.152	0.317	0.159	13.74
15	1.330	395	94.3	0.129	0.714	0.357	12.33
16	1.276	377	90.0	0.111	1.041	0.612	10.41

図 2 は、レーザ加工しきい値 F_{th} と、陽イオン場強度の平均値 f_m との関係を示す。 F_{th} は、 f_m の減少に伴って低下する。本実施例のサンプルの場合、 $f_m \leq 1.35$ を満たせば、約 $400 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下の F_{th} 値が得られた。なお、本実施例のサンプルでは、 F_{th} 値が約 $400 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下になるとレーザ加工が特に容易に行えるので、約 $400 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ をレーザ加工の容易性を判断する目安とした。

図 3 は、組成中の Na^+ イオンの寄与も含めて計算した全陽イオン場強度の平均値 f_m' と、レーザ加工しきい値 F_{th} との関係を示すグラフである。 f_m' と F_{th} との間には明確な相関が見られないことから、結合強度の弱い $\text{Na}-\text{O}$ 結合の切断が、レーザ加工しきい値の大小に影響しないことが分かる。したがって、本実施例の場合、 Na^+ イオンが作る局所場の寄与を除いて陽イオン場強度の平均値を求めることが必要である

。

図4に、レーザ加工しきい値 F_{th} と、単結合強度の平均値 F_{σ} との関係を示す。 F_{th} は、 F_{σ} の減少に伴って低下する。本実施例サンプルの場合、 $F_{\sigma} \leq 400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($F_{\sigma} \leq 95 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) を満たせば、 F_{th} 値を約 $400 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下とすることができた。

図5に、 $\text{Na}-\text{O}$ 結合の寄与も含めて計算した全単結合強度の平均値 F_{σ}' と、レーザ加工しきい値 F_{th} との関係を示す。 F_{σ}' と F_{th} の間には明確な相関が見られないことから、結合強度の弱い $\text{Na}-\text{O}$ 結合の切断は、加工しきい値の大小に影響しないことが分かる。したがって、本実施例の場合、 $\text{Na}-\text{O}$ 結合の寄与を除いて単結合強度の平均値を求めることが必要である。

図6に、単結合強度の平均値 F_{σ} を吸収係数 α で除した値 F_{σ}/α と、レーザ加工しきい値 F_{th} との関係を示す。 F_{th} は、 F_{σ}/α の減少に伴って低下する。本実施例サンプルの場合、 $F_{\sigma}/\alpha \leq 0.13$ を満たせば、 F_{th} 値を約 $400 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下とすることができた。

図7において、 SiO_4 ユニット1個あたりの $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 結合数 N と、レーザ加工しきい値 F_{th} との関係を黒丸で示す。また、図7において、 N と、レーザ加工速度 Δh との関係を白丸で示す。 F_{th} は、 N の増加に伴って低下する。本実施例のサンプルの場合、 $0.4 \leq N$ を満たせば、 F_{th} 値を約 $400 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下とすることができた。

しかしながら、 N が1.3を超えると N の増加に伴う F_{th} の減少は徐々に緩やかとなる。 $0 \leq N \leq 4$ であるから、本実施例の組成では、組成の調整によって達成される最小の F_{th} は、約 $200 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ と予測される。一方、 Δh の N 依存性には極大が見られ、 N が過大な領域では Δh が遅くなってレーザ加工しにくくなる。以上から、低い F_{th} と速い Δh とを両立させるためには、 $0.4 \leq N \leq 1.3$ を満たすことが好ま

しい。

図 8 は、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 結合数 N と、 $M[\text{TiO}_2] / M[\text{SiO}_2]$ 比との関係を示す。図 8 から明らかなように、 N は $M[\text{TiO}_2] / M[\text{SiO}_2]$ 比にほぼ比例する。このため、レーザ加工しきい値 F_{th} および加工速度 Δh と $M[\text{TiO}_2] / M[\text{SiO}_2]$ 比との関係は、それらと N との関係と同様の傾向を示すことが予想できる。

図 9 に、 $M[\text{TiO}_2] / M[\text{SiO}_2]$ 比とレーザ加工しきい値 F_{th} との関係を示し、 $M[\text{TiO}_2] / M[\text{SiO}_2]$ 比とレーザ加工速度 Δh との関係を示す。図 9 から明らかなように、低い F_{th} と速い Δh とを両立させるには、 $0.2 \leq M[\text{TiO}_2] / M[\text{SiO}_2] \leq 0.7$ を満たすことが好ましい。

図 10 に、架橋酸素数を吸収係数 α で除した値 (N_{BO}^I / α または N_{BO} / α) と、レーザ加工しきい値 F_{th} との関係を示す。 $M_{Si} N_{NB0}^I - 2 M_{Ti} > 0$ のときには、架橋酸素数として N_{BO}^I を用いた。また、 $M_{Si} N_{NB0}^I - 2 M_{Ti} \leq 0$ のときには、架橋酸素数として、 N_{BO} を用いた。 F_{th} は、 N_{BO}^I / α または N_{BO} / α の減少に伴って低下した。本実施例サンプルの場合、 N_{BO}^I / α または N_{BO} / α が $1.1 \times 10^{-6} \text{ cm}$ 以下であれば、 F_{th} 値を約 $400 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下とすることができた。

また、上記実施例から、レーザ加工用ガラスの組成に関して、以下のことが導かれる。

TiO_2 の含有率 $M[\text{TiO}_2]$ (モル%) が、 $10 \leq M[\text{TiO}_2] \leq 45$ を満たすことによって、レーザ加工しきい値を特に低減できる。 TiO_2 の含有率が 10 モル% 未満では加工しきい値を低減させる効果が少なく、45 モル% を超えると、熔融法 (融液の放冷) によってバルク状のガラスを得ることは困難であった。レーザ加工しきい値の低減には、 TiO_2 の含有率が 15 モル% 以上であることが好ましく、20 モル

%以上であることがより好ましい。TiO₂の含有率が30モル%程度を超えた場合には、加工しきい値の低下は飽和傾向となる一方、加工速度は低下する傾向であった。したがって、TiO₂の含有率は、 $10 \leq M[TiO_2] \leq 30$ を満たすことがより好ましい。

- 5 また、SiO₂の含有率M[SiO₂] (モル%) は、 $20 \leq M[SiO_2] \leq 70$ を満たすことが好ましい。ガラスの網目を形成するためには、M[SiO₂] は20モル%以上であることが必要である。また、M[SiO₂] が70モル%を越えると溶融が困難になる。

- 10 アルカリ金属酸化物であるNa₂Oの含有率M[Na₂O] (モル%) は、 $5 \leq M[Na_2O] \leq 40$ を満たすことが好ましく、 $20 \leq M[Na_2O] \leq 40$ を満たすことがより好ましい。

上記実施例では、SiO₂、TiO₂、およびNa₂Oからなる3成分系ガラスを扱ったが、上述した好ましい組成範囲は、これらの3成分以外の成分を含む系のガラスにも拡張できる。

- 15 B₂O₃は、SiO₂と同様に、ガラスの網目構造を形成する網目形成酸化物である。また、ガラス溶融の際の溶剤としての作用もある。Na₂O以外のアルカリ金属酸化物であるLi₂O、K₂O、Rb₂O、Cs₂O およびアルカリ土類金属酸化物MgO、CaO、SrO、BaOは、Na₂Oと同様にガラス網目修飾酸化物であり、組成中に含ませるとガラス網目構造の一部を切断する働きがある。また、これらの酸化物は、ガラス融液の粘性を下げるなどの作用を有する。

- 20 Al₂O₃は、TiO₂と同様に、ガラス網目形成酸化物とガラス網目修飾酸化物との中間的性質を持つ中間酸化物である。組成中に適量のAl₂O₃を含ませることによって、ガラスの耐水性や耐薬品性を向上させることができる。

以上の点から、上述した成分を含むレーザ加工用ガラスにおいて、好

ましい組成範囲は次のようになる。

$$40 \leq (M[\text{SiO}_2] + M[\text{B}_2\text{O}_3]) \leq 70$$

$$5 \leq (M[\text{TiO}_2] + M[\text{Al}_2\text{O}_3]) \leq 45$$

$$5 \leq M[\text{TiO}_2]$$

$$5 \leq M[\text{AMO}] + M[\text{AEMO}] \leq 40$$

M[AMO] は、アルカリ金属酸化物の含有率（モル％）の和である。アルカリ金属酸化物には、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、および Cs_2O が該当する。

M[AEMO] は、アルカリ土類金属酸化物の含有率（モル％）の和である。アルカリ土類金属酸化物には、 MgO 、 CaO 、 SrO 、および BaO が該当する。

さらに、熔融法によってガラスを作製する場合は、 $M[\text{TiO}_2] / (M[\text{B}_2\text{O}_3] + M[\text{TiO}_2]) \geq 0.5$ の関係を満足するように組成を調整することが好ましい。この関係を満足する場合、ガラス形成が容易になる。

また、低い加工しきい値と速い加工速度とを両立させるためには、 $0.2 \leq M[\text{TiO}_2] / (M[\text{SiO}_2] + M[\text{B}_2\text{O}_3]) \leq 0.7$ の関係を満たすように TiO_2 を導入することが望ましい。

なお、組成に関する上記の条件を満足するガラスを熔融法によって作製する際に、清澄剤として知られる Sb_2O_3 等を若干量加えてもよい。また、上記組成のガラスは熔融法以外の方法、例えば、気相法等によって作製してもよい。

[実施例 2]

実施例 2 では、実施形態 2 のガラスを熔融法によって作製した。実施例 2 では、サンプルの組成と、サンプル作製時の熔融炉の温度とが異なることを除き、実施例 1 と同様の方法でサンプルを作製した。実施例 2

では、サンプル作製時の溶融炉の温度を 1620°C とした。サンプル評価のためのレーザ照射条件は実施例 1 と同様とした。

表 3 に、溶融法によって作製した 4 種類のサンプル（サンプル 17～20）の組成を示す。また、各サンプルのガラス転移点 T_g 、 $50\sim350^{\circ}\text{C}$ における線熱膨張係数 β 、および式 (1) によって求めたレーザ加工しきい値 F_{th} についても、表 3 に示す。全てのサンプルは、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、および MgO からなる 4 成分系ガラスである。ガラス組成と熱膨張係数との関係を明確にするため、実施例 2 では最も簡単な系のサンプルを示すが、本発明のガラスの成分は、以下のサンプルの成分に限定されるものではない。

〔表 3〕

サンプル	組成成分(モル%)				T_g ($^{\circ}\text{C}$)	β ($10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$)	F_{th} ($\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$)
	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	MgO			
17	55	20	10	15	769	36	500
18	50	20	15	15	740	39	390
19	45	20	15	20	735	44	400
20	45	15	15	25	730	51	430

まず、 TiO_2 の組成範囲について検討する。図 9 から明らかなように、レーザ加工しきい値を下げるという観点からは、 TiO_2 が多い方が好ましい。 TiO_2 の量を 10 モル%以上とすることによって、低い F_{th} 値が得られる。一方、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 および MgO の 4 成分からなるガラス組成では、 TiO_2 の量を 20 モル%以下とすることによって、ガラスの製造が特に容易になる。したがって、 TiO_2 の量は、10 モル%以上 20 モル%以下であることが好ましい。 TiO_2 の量が 15 モル%より大きい場合、 TiO_2 の量が増加するにつれて、ガラスの製造が徐々に難しくなる。このため、 TiO_2 の量は、10 モル%から 15 モル%の範囲であることがより好ましい。なお、本実施例のサンプルのレーザ加工しきい値 F_{th} は $500\text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以下であり

、一般的な窓ガラス等に用いられるソーダライムガラスの F_{th} に比べて、はるかに低い値であった。

次に、ガラス網目修飾酸化物である MgO は、ガラス網目修飾酸化物の中でも熱膨張係数を増加させにくい成分として知られている。しかし、表3から明らかなように、 MgO の量を多くすると、熱膨張係数 β が増大した。また、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 および MgO の4成分からなる実施例2のガラス組成では、 MgO の量を25モル%以下とすることによって、熱膨張係数 β を約 $50 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 以下とすることができた。また、表3に示されるように、ガラス網目形成酸化物である SiO_2 の量が少ない場合には熱膨張係数が増大した。また、実施例2の組成のガラスでは、 SiO_2 量を45モル%以上とすることによって、熱膨張係数 β を約 $50 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 以下とすることができた。

また、 MgO の量を10モル%以上35モル%以下とし、 SiO_2 量を40モル%以上60モル%以下とすることによって、ガラスの製造が容易になる。たとえば、実施例2の製造条件では、 $M[SiO_2] : M[Al_2O_3] : M[TiO_2] : M[MgO] = 40 : 10 : 15 : 35$ という組成ではガラスを形成できた。一方、同じ製造条件において、 $M[SiO_2] : M[Al_2O_3] : M[TiO_2] : M[MgO] = 30 : 15 : 15 : 40$ という組成、 $M[SiO_2] : M[Al_2O_3] : M[TiO_2] : M[MgO] = 35 : 10 : 15 : 40$ という組成、および $M[SiO_2] : M[Al_2O_3] : M[TiO_2] : M[MgO] = 35 : 15 : 15 : 35$ という組成ではガラスを形成できなかった。したがって、 MgO の量は10モル%以上35モル%以下であることが好ましく、 SiO_2 の量は40モル%以上60モル%以下であることが好ましい。

実施例2の組成のガラスでは、 Al_2O_3 量を10モル%以上20モル

%以下とすることによって、ガラスの製造が容易になる。したがって、 Al_2O_3 量は、10モル%以上20モル%以下であることが好ましい。 Al_2O_3 は、 TiO_2 と同様に中間酸化物であり、組成中に適量の Al_2O_3 を含ませることによって、ガラスの耐水性や耐薬品性を向上させることができる。

なお、組成に関する上記の条件を満足するガラスを熔融法によって作製する際に、清澄剤として知られる Sb_2O_3 等を若干量加えてもよい。また、酸化剤として少量の CeO_2 などを加えてもよい。例えば、 CeO_2 を適当量、典型的には0.5～2モル%程度をバッチに加えると、ガラス中の Ti^{3+} を減らすことができる。その結果、レーザ加工しきい値および加工速度を大きく変化させることなく、500nm～1000nm付近の光透過率を向上させることができる。また、上記組成のガラスは熔融法以外の方法、例えば、気相法等によって作製してもよい。

なお、実施例1および実施例2では、板状のサンプルを用いてレーザ加工を行ったが、本発明のレーザ加工用ガラスは形状に拘わらず良好なレーザ加工性を有しているので、ガラスの形状は板状に限定されない。例えば、ガラスの形状を、棒状、ガラスフレーク、ガラス繊維、ガラス布としてもよい。

20 産業上の利用の可能性

本発明によれば、ガラス表面近傍のみならず、ガラス内部に至るレーザ加工が可能なレーザ加工用ガラスが得られる。本発明のガラスは、低いレーザ加工しきい値を有するため、レーザ加工に要するレーザエネルギー投入量を小さくすることができ、加工が容易である。また、本発明によれば、ガラス内部に至るレーザ加工が容易であると共に、熱膨張係数の低いレーザ加工用ガラスが得られる。本発明のレーザ加工用ガラス

は、レーザによって加工される様々なガラスに適用できる。本発明のレーザ加工用ガラスは、たとえば、回路基板、光学素子、インクジェットプリンタのヘッド、印刷のマスク、光学素子成形用の金型、フィルタ、触媒の担体、光ファイバの接続素子、化学分析用ガラスチップに適用で
5 けるが、本発明のガラスの用途はこれらに限定されない。

請 求 の 範 囲

1. レーザ光の照射によって加工されるレーザ加工用ガラスであって、その組成が以下の関係を満たすレーザ加工用ガラス。

$$\begin{aligned} 5 \quad & 40 \leq M[NFO] \leq 70 \\ & 5 \leq (M[TiO_2]) \leq 45 \\ & 5 \leq M[NMO] \leq 40 \end{aligned}$$

[式中、 $M[NFO]$ 、 $M[TiO_2]$ および $M[NMO]$ は、それぞれ、網目形成酸化物の含有率（モル％）、 TiO_2 の含有率（モル％）、および網目修飾酸化物の含有率（モル％）を表す。]

2. 前記網目形成酸化物が SiO_2 および B_2O_3 から選ばれる少なくとも1つの酸化物であり、前記網目修飾酸化物がアルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物から選ばれる少なくとも1つの酸化物であり、組成が以下の関係をさらに満たす請求項1に記載のレーザ加工用ガラス。

$$5 \leq (M[TiO_2] + M[Al_2O_3]) \leq 45$$

[式中、 $M[Al_2O_3]$ は Al_2O_3 の含有率（モル％）を表す。]

3. 以下の式で定義される f_{\square} が 1.35 以下である請求項2に記載のレーザ加工用ガラス。

$$f_{\square} = (\sum x_i C_i Z_i / (r_i + r_0)^2) / \sum x_i C_i$$

[式中、 x_i は、アルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオン以外の陽イオン（ i ）を含有する酸化物（ i ）が前記組成に占めるモル分率を表す。 C_i は前記酸化物（ i ）の組成式に含まれる前記陽イオン（ i ）の数を表す。 Z_i は前記陽イオン（ i ）の価数を表す。 r_i および r_0

はそれぞれ、前記陽イオン（ i ）および酸化物イオンのイオン半径をオングストローム単位で表したときの数値を表す。]

4. 以下の式で定義される F_{a} が $400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以下である請求項
5 2 に記載のレーザ加工用ガラス。

$$F_{\text{a}} = \sum x_j C_j E_{\text{aj}} / \sum x_j C_j N_j$$

- [式中、 x_j は、アルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物以外の酸化物（ j ）が前記組成に占めるモル分率を表す。 C_j は、前記酸化物（ j ）の組成式に含まれる陽イオン（ j ）の数を表す。 E_{aj} は、前
10 記陽イオン（ j ）の組成比を 1 として前記酸化物（ j ）を表したときの
前記酸化物（ j ）の解離エネルギーを表す。 N_j は、前記酸化物（ j ）
において前記陽イオン（ j ）に配位している酸化物イオンの数である。
]

- 15 5. レーザ加工用ガラスの吸収係数 α と、前記 F_{a} とを同じ単位で表したときに、 $(F_{\text{a}} / \alpha) \leq 0.13$ を満たす請求項 4 に記載のレーザ加工用ガラス。

- 20 6. SiO_2 と、 TiO_2 と、アルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物から選ばれる少なくとも 1 つの酸化物とによって実質的に形成され、 SiO_4 ユニット 1 個あたりの $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 結合数が 0.4 以上である請求項 2 に記載のレーザ加工用ガラス。

- 25 7. SiO_2 と、 TiO_2 と、アルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物から選ばれる少なくとも 1 つの酸化物とによって実質的に形成され、以下の関係を満たす請求項 2 に記載のレーザ加工用ガラス。

$N_{\text{BO}}^{\text{I}} / \alpha \leq 1.1 \times 10^{-6} \text{ cm}$ (ただし、 $M_{\text{Si}} N_{\text{NBO}}^{\text{I}} - 2 M_{\text{Ti}} > 0$ のとき)

$N_{\text{BO}}^{\text{I}} / \alpha \leq 1.1 \times 10^{-6} \text{ cm}$ (ただし、 $M_{\text{Si}} N_{\text{NBO}}^{\text{I}} - 2 M_{\text{Ti}} \leq 0$ のとき)

- [式中、 M_{Si} および M_{Ti} は、それぞれ、レーザ加工用ガラスにおけるS i およびT i のモル分率を表す。 N_{BO}^{I} および $N_{\text{NBO}}^{\text{I}}$ は、それぞれ、T i を含まない場合のガラス構造における、架橋酸素数および非架橋酸素数を表す。 α は、レーザ加工用ガラスの吸収係数(単位： cm^{-1})を表す。 N_{BO} は、T i 導入後もなお2個のS i を架橋している酸素の、 SiO_4 ユニット1個あたりの数である。]

- 10 8. レーザ光の照射によって加工されるレーザ加工用ガラスであって、組成が次の条件を満たすレーザ加工用ガラス。

$$40 \leq M[\text{SiO}_2] \leq 60$$

$$10 \leq M[\text{Al}_2\text{O}_3] \leq 20$$

$$10 \leq M[\text{TiO}_2] \leq 20$$

15 $10 \leq M[\text{MgO}] \leq 35$

[式中、 $M[\text{SiO}_2]$ 、 $M[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 、 $M[\text{TiO}_2]$ および $M[\text{MgO}]$ は、それぞれ、 SiO_2 の含有率(モル%)、 Al_2O_3 の含有率(モル%)、 TiO_2 の含有率(モル%) および MgO の含有率(モル%)を表す。]

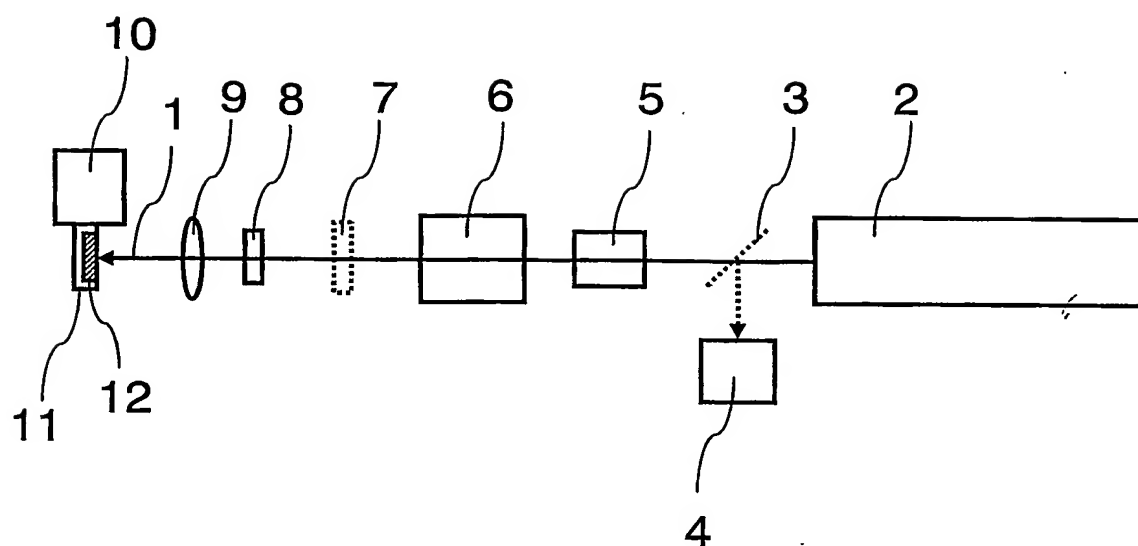


Fig. 1

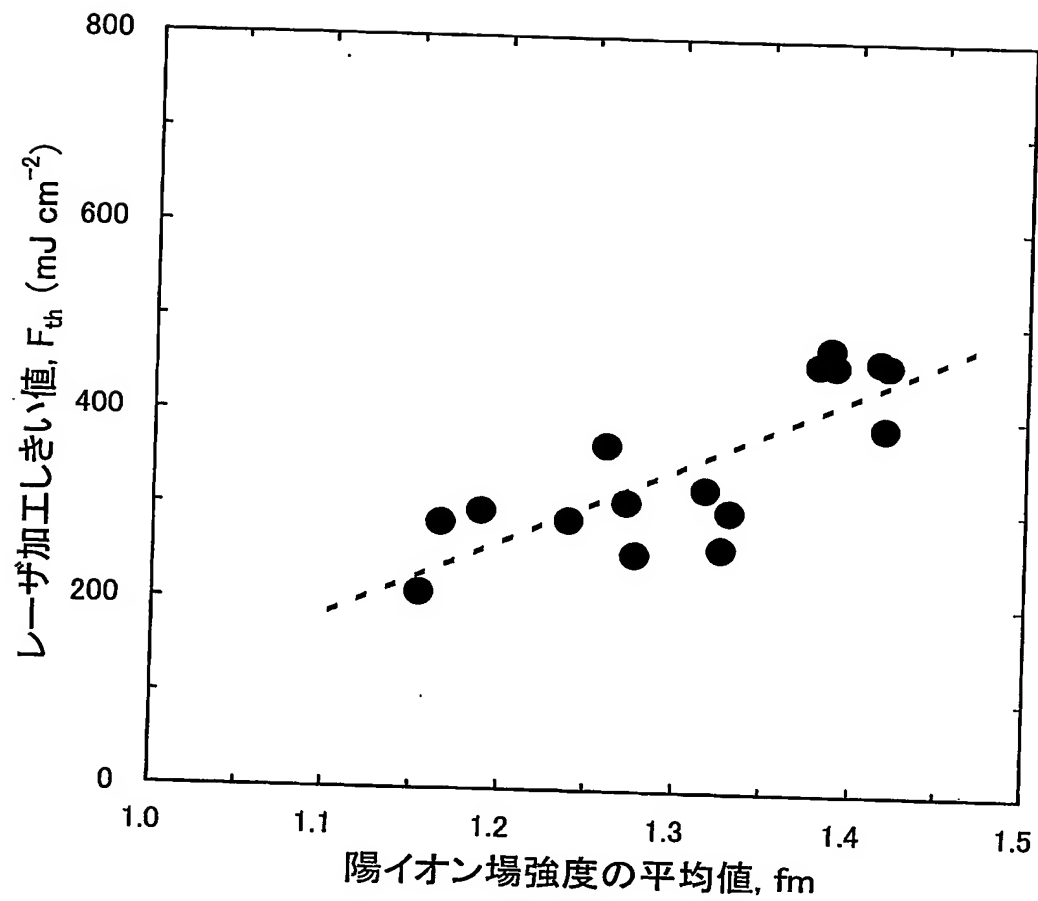


Fig. 2

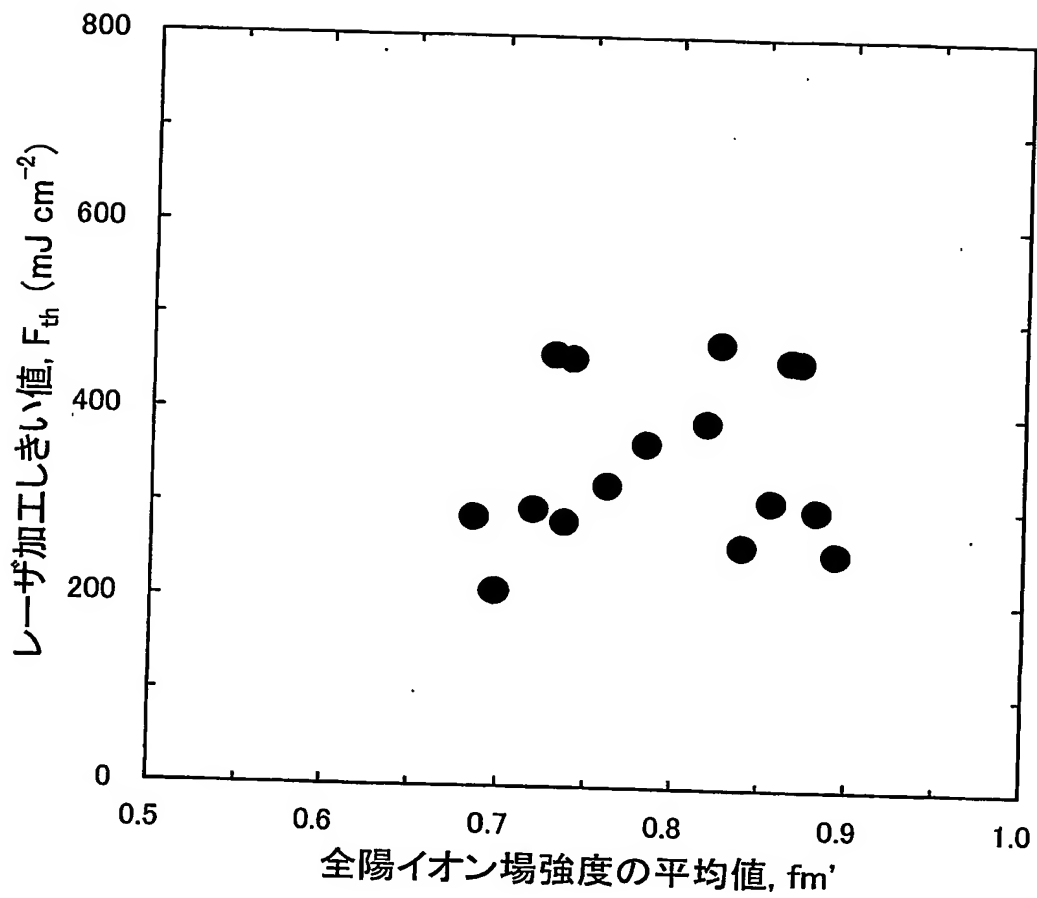


Fig. 3

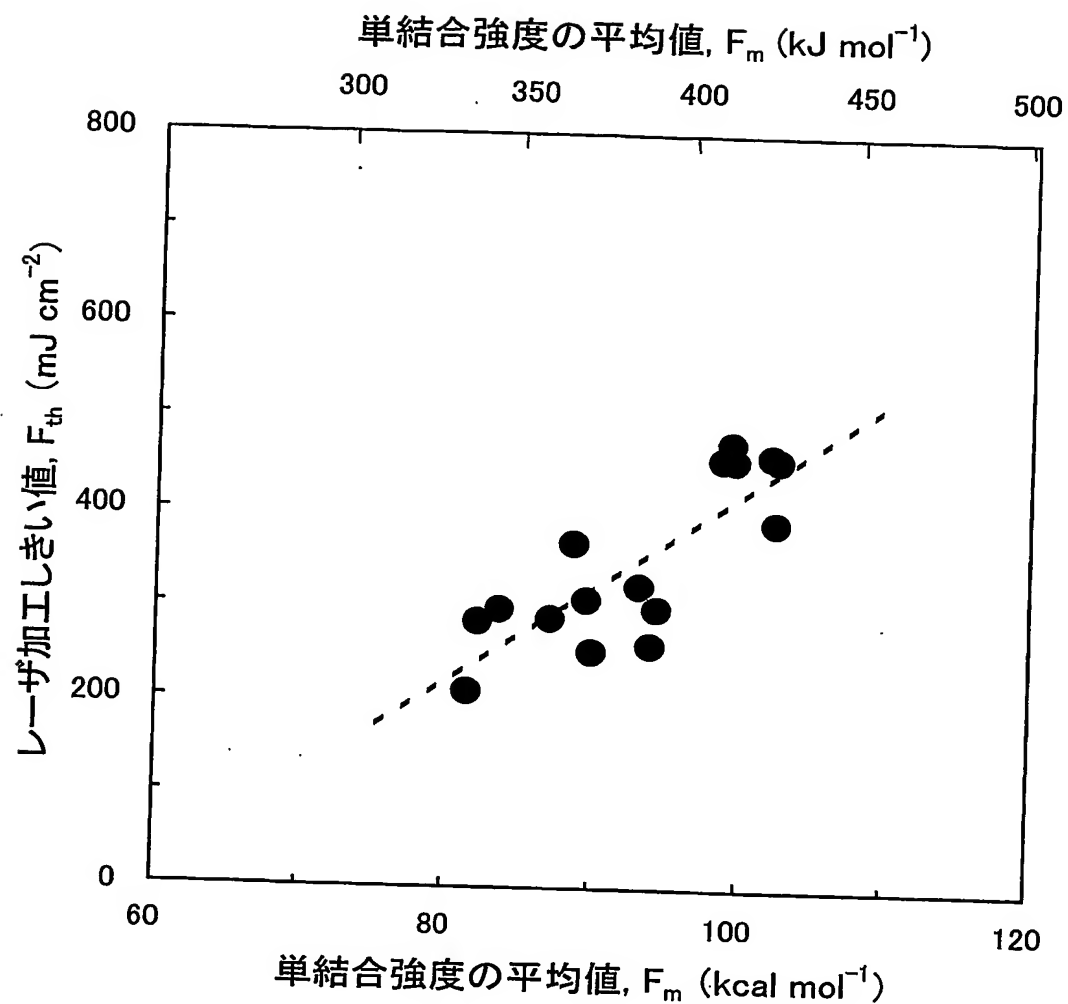


Fig. 4

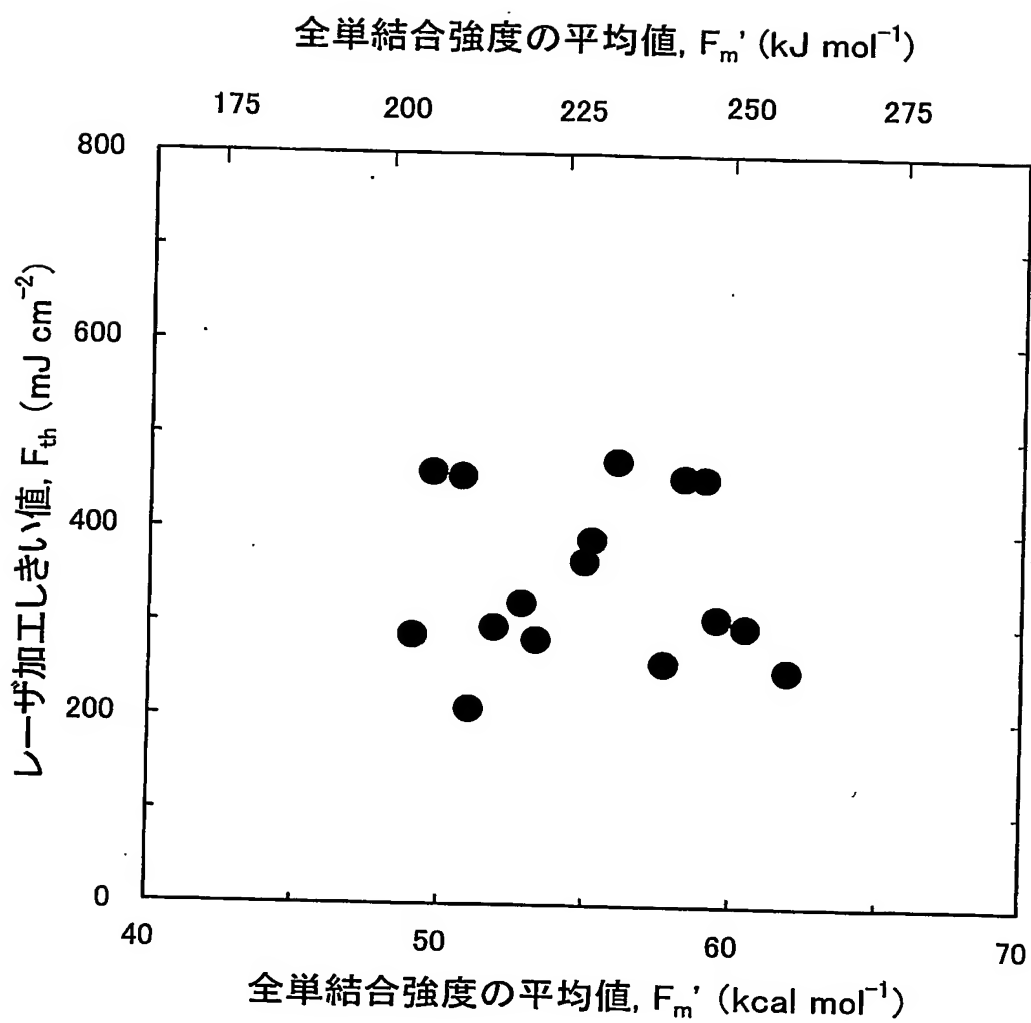


Fig. 5

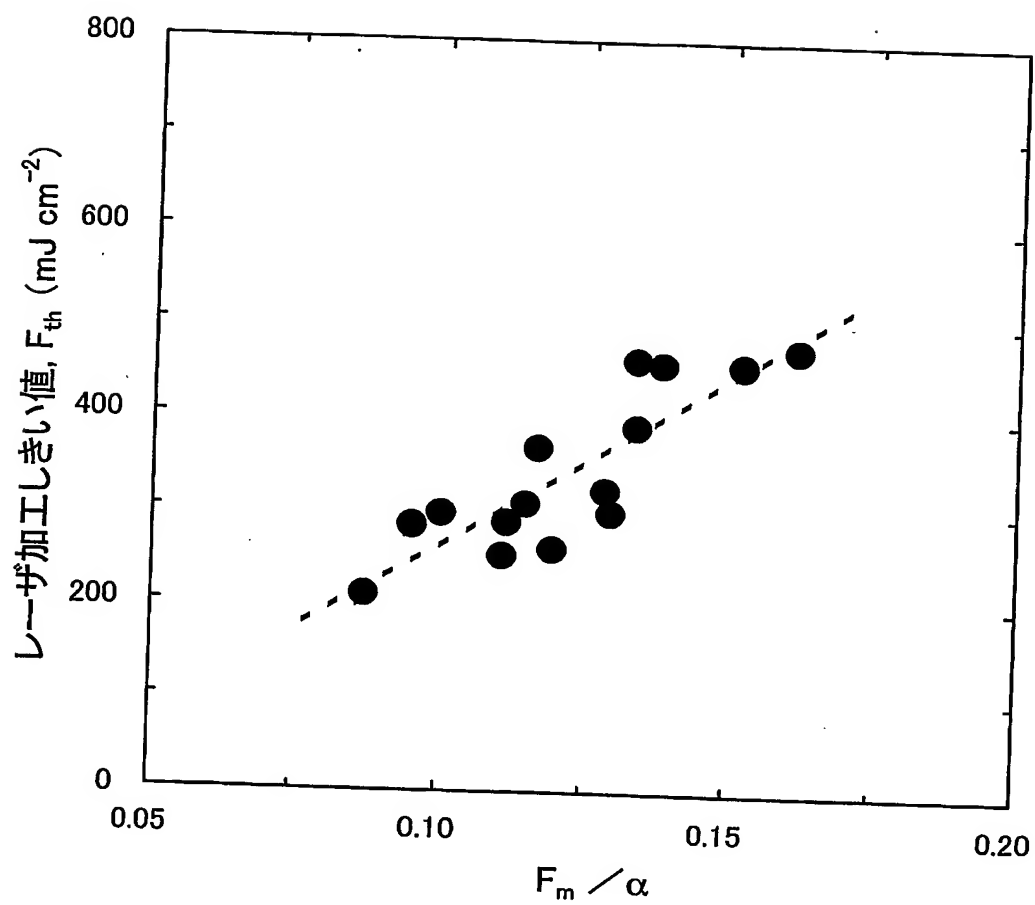


Fig. 6

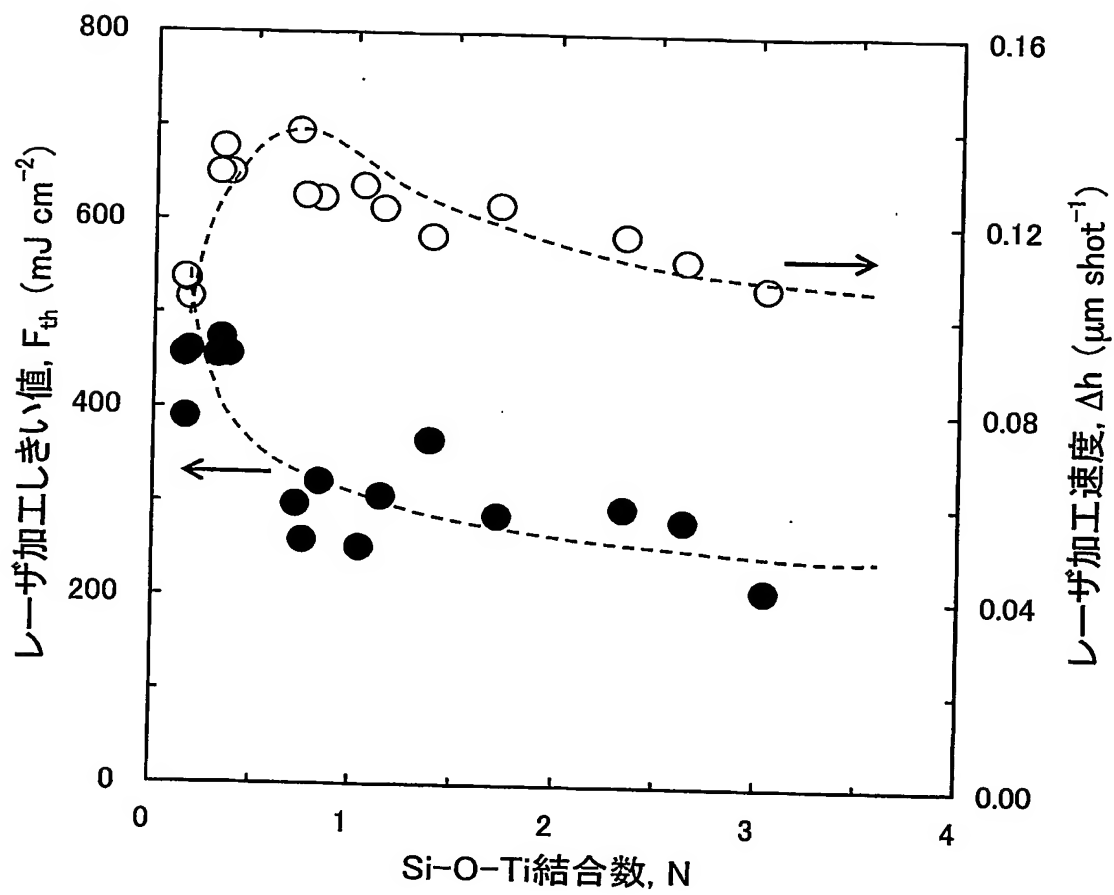


Fig. 7

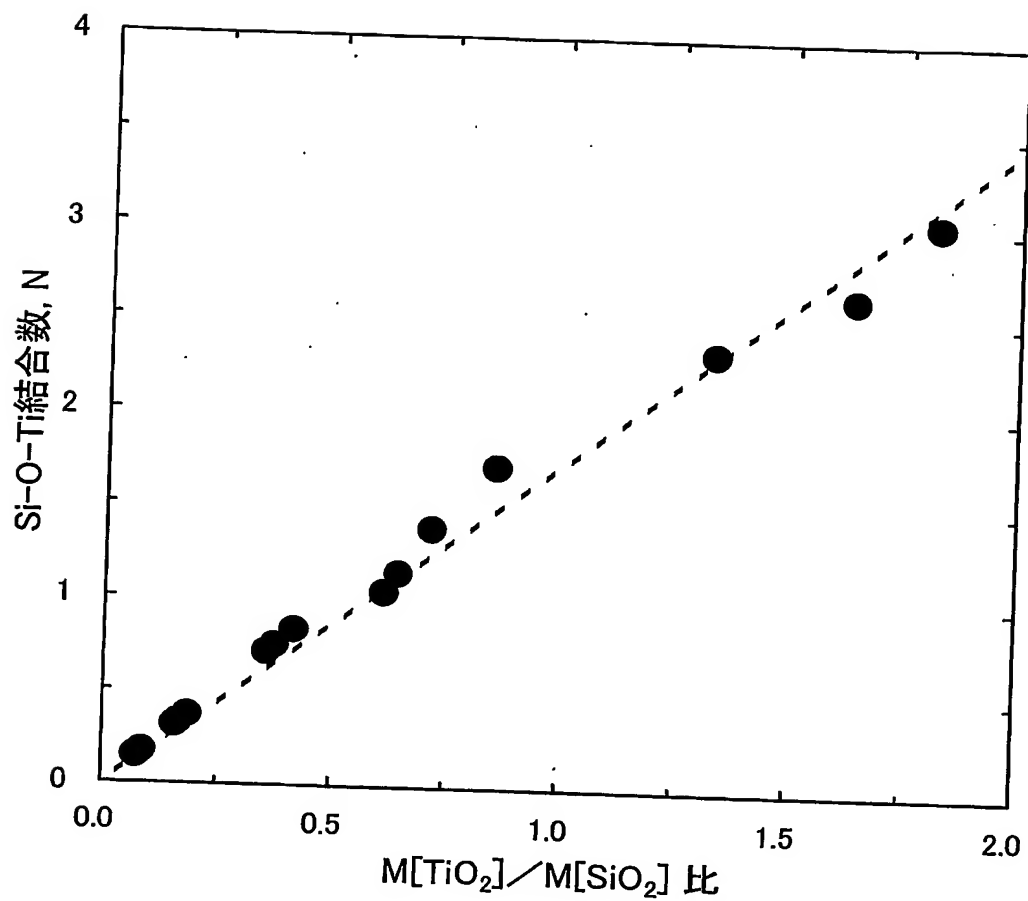


Fig. 8

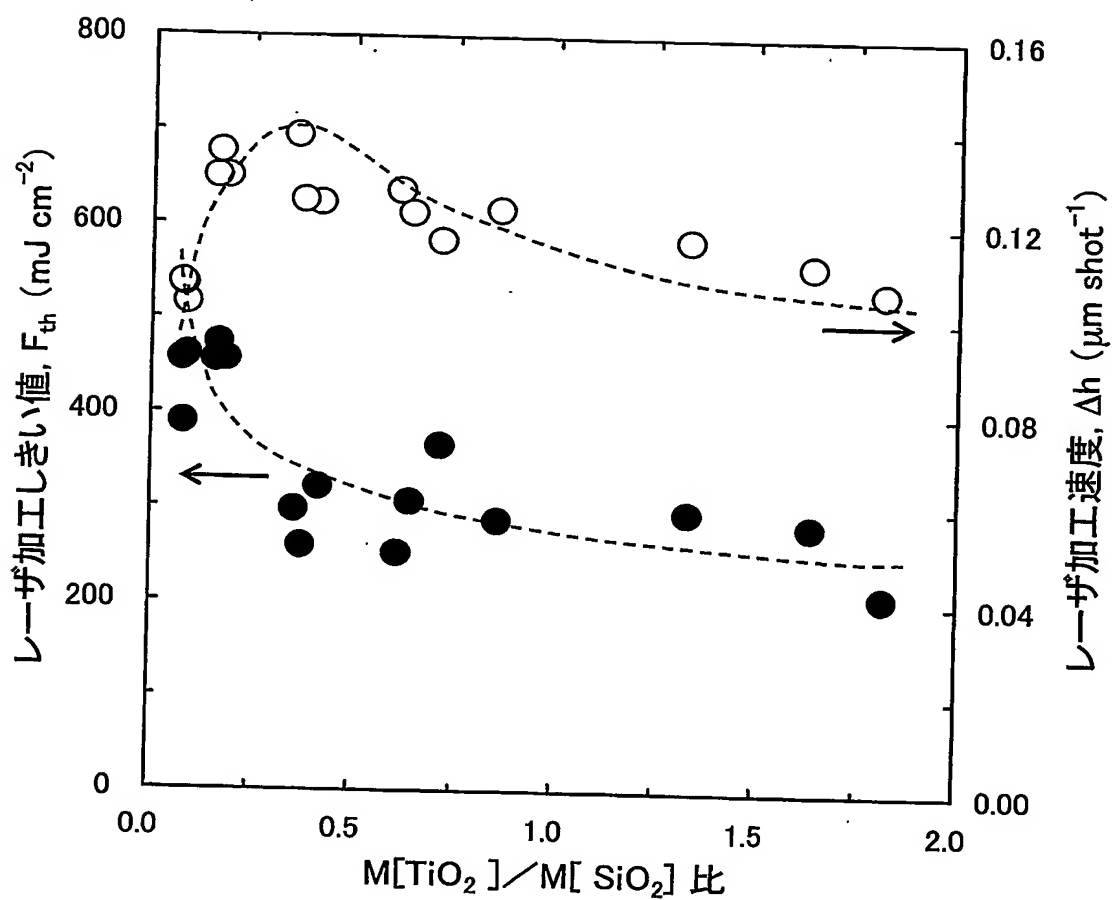


Fig. 9

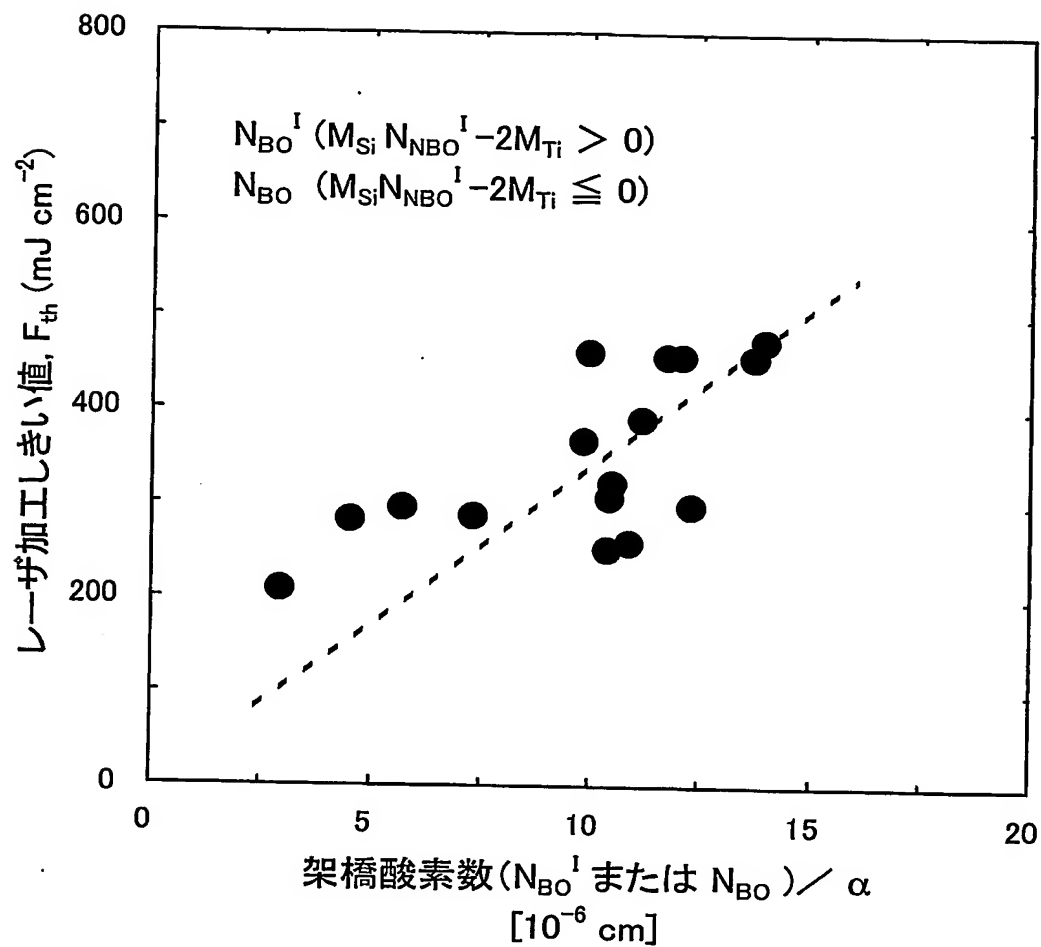


Fig. 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000085

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C03C4/00, C03C3/062, C03C3/064, C03C3/083, C03C3/091

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C03C1/00-14/00, C03C23/00, B23K26/00Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JICST FILE (JOIS), INTERGLAD

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Hiroshi TSUNETOMO, Hirotaka KOMOCHI, Masanori KOJITANI, "Laser Kakoyo Glass to Sono Oyo", Laser Kako Gakkai Ronbunshu, 04 December, 2002 (04.12.02), Vol.57th, pages 26 to 32	1-8
Y	Hirotaka KOMOCHI, Masanori KOJITANI, Hiroshi TSUNETOMO, "Titania Gan'yu Laser Kakoyo Glass no Kaihatsu", Extended Abstracts; The Japan Society of Applied Physics, 24 September, 2002 (24.09.02), Vol.63rd, No.3, page 978	1-8
Y	JP 2000-159539 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 13 June, 2000 (13.06.00), Claims; example 4 (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 April, 2004 (16.04.04)Date of mailing of the international search report
11 May, 2004 (11.05.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000085

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-116267 A (Hoya Corp.), 27 April, 1999 (27.04.99), Claims; example 16 & US 6214429 B1 Claims; example 16 & WO 98/09922 A1 & EP 0858974 A1	1-8
Y	JP 10-81542 A (Hoya Corp.), 31 March, 1998 (31.03.98), Claims & US 6214429 B1 Claims & WO 98/09922 A1 & EP 0858974 A1	1-8
P,X	JP 2003-112945 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 18 April, 2003 (18.04.03), Full text; Fig. 1 (Family: none)	1-8
E,X	JP 2004-107198 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 08 April, 2004 (08.04.04), Full text; Fig. 2 (Family: none)	1-8
P,Y	JP 2003-246638 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 02 September, 2003 (02.09.03), Par. No. [0060]; Fig. 1 (Family: none)	1,2,8
A	JP 2002-265233 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 18 September, 2002 (18.09.02), Full text; Fig. 1 & US 2003/45420 A1 Full text	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl⁷ C03C 4/00, C03C 3/062, C03C 3/064, C03C 3/083, C03C 3/091

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl⁷ C03C 1/00-14/00, C03C 23/00, B23K 26/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JICST 科学技術文献ファイル (JOIS), INTERGLAD

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	常友 啓司, 小用 広隆, 小路谷 将範, レーザ加工用ガラスとその応用, レーザ加工学会論文集, 2002. 12. 04, VOL. 57 t h, p 26-32	1-8
Y	小用 広隆, 小路谷 将範, 常友 啓司, チタン含有レーザ加工用ガラスの開発, 応用物理学会学術講演会講演予稿集, 2002. 09. 24, VOL. 63 r d NO. 3, P 978	1-8
Y	JP 2000-159539 A, (旭硝子株式会社) 2000. 06. 13, 特許請求の範囲, 実施例 4 (ファミリーなし)	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 04. 2004

国際調査報告の発送日

11. 5. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 村守 宏文

4 T 3 2 3 4

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-116267 A (ホーヤ株式会社) 1999. 04. 27, 特許請求の範囲, 実施例16 & US 6214429 B1, 特許請求の範囲, 実施例16 & WO 98/09922 A1 & EP 0858974 A1	1-8
Y	JP 10-81542 A (ホーヤ株式会社) 1998. 03. 31, 特許請求の範囲 & US 6214429 B1, 特許請求の範囲 & WO 98/09922 A1 & EP 0858974 A1	1-8
PX	JP 2003-112945 A (日本板硝子株式会社) 2003. 04. 18, 全文, 図1 (ファミリーなし)	1-8
EX	JP 2004-107198 A (日本板硝子株式会社) 2004. 04. 08, 全文, 図2 (ファミリーなし)	1-8
PY	JP 2003-246638 A (日本板硝子株式会社) 2003. 09. 02, 【0060】段落, 図1 (ファミリーなし)	1, 2, 8
A	JP 2002-265233 A (日本板硝子株式会社) 2002. 09. 18, 全文, 図1 & US 2003/45420 A1, 全文	1-8